

ポテンシャル勾配を駆動力とする物質拡散方程式の数値解析における マルティプリケーション法の提案

著者	横堀 壽光, 大見 敏仁, 根本 剛直, 上杉 智治
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	42
号	4
ページ	27-35
発行年	2009-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/00124547

[研究成果]

ポテンシャル勾配を駆動力とする物質拡散方程式の数値解析における α マルティプリケーション法の提案

横堀 壽光、大見 敏仁（東北大学大学院工学研究科）

根本 剛直（現、東北大学大学院工学研究科、東京エレクトロン（株））

上杉 智治（現、住友金属（株））

1. 緒言

固体内の物質拡散問題は、水素拡散誘起脆化機構、高温クリープ条件下での空孔拡散によるボイドおよびその連結による微視粒界き裂発生・成長機構、L S Iにおける空孔拡散機構により発現するエレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションの数値解析問題として広範囲にわたって扱われる。しかしながら、水素あるいは空孔の拡散駆動力となる局所応力勾配あるいは電場のポテンシャル勾配項が拡散方程式において数値解の収束性と安定性（振動解の制御）に大きく影響することから、十分な収束性と安定性を有する解を得ることが困難であった。また、この方程式が本来、現象論の物理として、現象を合理的に記述するためには、拡散項間での相互作用に関わる未定係数の設定が必要であるとされ、その設定が困難であった[1]。

本稿では、これらの問題について、著者のグループで検討してきた結果について述べる。

2. 非可逆輸送過程における現象論的拡散方程式[2]

一般化流量を J_k とし、一般化力を X_k とすると非線形現象論的關係は式（1）で表される。

$$J_k = \sum_{l=1}^m \alpha_{kl} X_l \quad k=1 \sim m \quad (1)$$

ここに相互干渉係数には式（2）の關係が成立する。

$$\alpha_{kl} = \alpha_{lk} \quad (2)$$

また、 X_l は式（3）に示すように、ポテンシャル勾配により表され、それによる流量は式（4）で表される[2,3]。

$$X_l = -\nabla \phi_l \quad (3)$$

$$J_l = Cv = CBX_l = C \frac{D}{RT} (-\nabla \phi_l) \quad (4)$$

ここに、 C ：拡散物質の濃度、 D ：拡散係数、 $\nabla \phi_l$ ：ポテンシャル勾配、 R ：気体定数、 T ：絶対温度である。一例として、水素原子が局所応力場のもとで、金属格子間を拡散する場合の濃度勾配と局所応力勾配項からなる拡散による流量は以下のように表される[3]。

$$J_1 = -\alpha_{11} \frac{D}{RT} C \nabla \phi_1 - \alpha_{12} \frac{D}{RT} C \nabla \phi_2 \quad (5)$$

$$\phi_1 = RT \ln C \quad (6)$$

$$\phi_2 = -\sigma_p \Delta V \quad (7)$$

ここに、 $\sigma_p = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$ は、体積変化に寄与する静水圧応力、 ΔV は、 σ_p の下で、水素が格子間に侵入するときの格子間体積変化である[4]。

式(6)、(7)を(5)に代入すると式(8)を得る。

$$J_1 = -\alpha_{11} D \nabla C + \alpha_{12} \frac{D \Delta V}{RT} C \nabla \sigma_p \quad (8)$$

また、濃度変化は式(9a)、(9b)となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J_1 = \alpha_{11} D \nabla^2 C - \alpha_{12} \frac{D \Delta V}{RT} \nabla (C \nabla \sigma_p) \quad (9a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \alpha_{12} \frac{D \Delta V}{RT} (\nabla C \cdot \nabla \sigma_p + C \nabla^2 \sigma_p) \quad (9b)$$

式(9b)は $\alpha_{11}=1$ としている[5・7]。また、保存系(弾性)のとき $\nabla^2 \sigma_p = 0$ となる。

式(9b)は熱伝導および拡散の方程式であり Crank-Nicolson 法により差分に離散化し、SOR法により多元連立方程式の数値解析として解かれる。

Dが時間の影響を受けない場合は、式(9)は式(10)により無次元化することにより、見かけ上拡散係数に依存しない形となり、拡散係数の影響は、無次元化時間から有次元時間に変換するときに数式的に現れることになる。これを式(11)に示す[5,6]。

$$r^+ = \frac{r}{a}, C^+ = \frac{C}{C_0}, t^+ = \frac{Dt}{a^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial C^+}{\partial t^+} = \nabla^2 C^+ - \alpha_{12} \frac{\Delta V}{RT} (\nabla C^+ \cdot \nabla \sigma_p + C^+ \nabla^2 \sigma_p) \quad (11)$$

3. き裂先端近傍の水素拡散・凝集物理モデルと α マルチプリケーション法の検証[5,6]

き裂先端の局所静水圧応力場は弾塑性境界に最大値を有する Fig.1 に示すような応力場となる。応力場として解析解を用いる場合もあるが一般的には、応力解析は弾塑性有限要素法による解析を行う方が、水素濃度分布解析シミュレータとしての機能は高いので、本稿ではその方法については後述する。

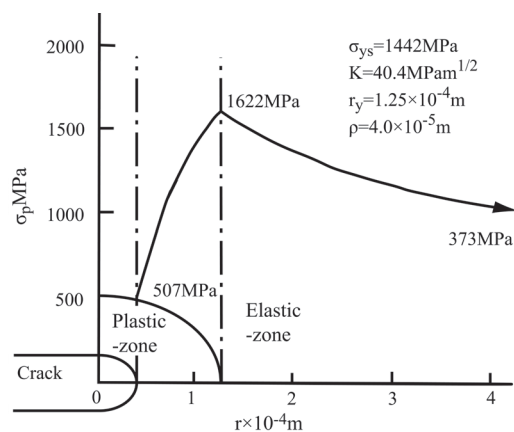


Fig.1 Local elastic-plastic stress field around a crack tip.

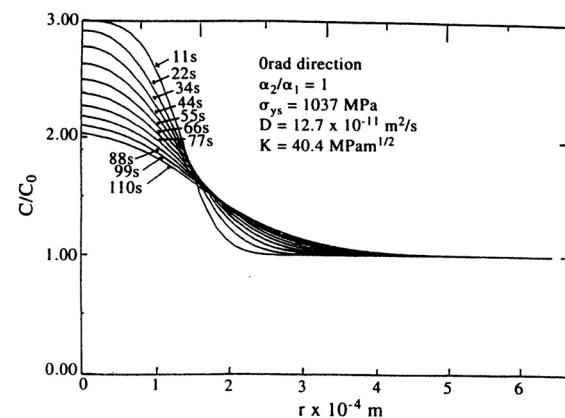


Fig.2 Numerical results on the hydrogen distribution along the $\theta = 0$ rad direction under the elastic-plastic stress field. ($\alpha_{12}=1$)

この局所応力場の下で、腐食反応などにより、き裂先端から水素が湧き出して、拡散する挙動の解析を $\alpha_{12}=1$ として、式 (11) により行った結果を Fig.2 に示す[5,6]。この拡散方程式は、右辺第2及び第3項が働けば、水素を弾塑性境界である静水圧応力最大部に凝集させる式となっている。また、この解析に用いた降伏応力を有する材料は、実際に水素脆化を起こす領域の材料である。しかしながら、Fig.2 は水素を、この位置に凝集させる結果とはなっておらず、一様拡散挙動を示していることがわかる。そこで、式 (11) の右辺第1項から第3項の次元解析を行い、各項の水素拡散挙動に及ぼす影響度を検証した。その結果を Fig.3 に示す。本結果から、応力勾配に関わる右辺第2、第3項は、拡散項である右辺第1項に比べて、1～2 オーダ低く、また、右辺第3項は、弾性応力場では保存系であるため、恒等的に零になっている。

すなわち、式 (11) において、 $\alpha_{12}=1$ とすると、第2項、第3項は第1項に殆ど影響を与えないことになり、このままでは、局所応力勾配項の影響が考慮された式とはなっていない[5・7]。

ところで、この拡散方程式は、現象論を記述するものとして導かれたものであることから、現実には α を用いることが必要であり、その値の選定が困難であるとの指摘がある[1]。従って、局所応力勾配項の影響を考慮する場合は、実験的にその影響があるとされる降伏応力レベル材料において、右辺第2および第3項を右辺第1項と競合的になる程度に α_{12} により増幅させる必要がある[5,6]。

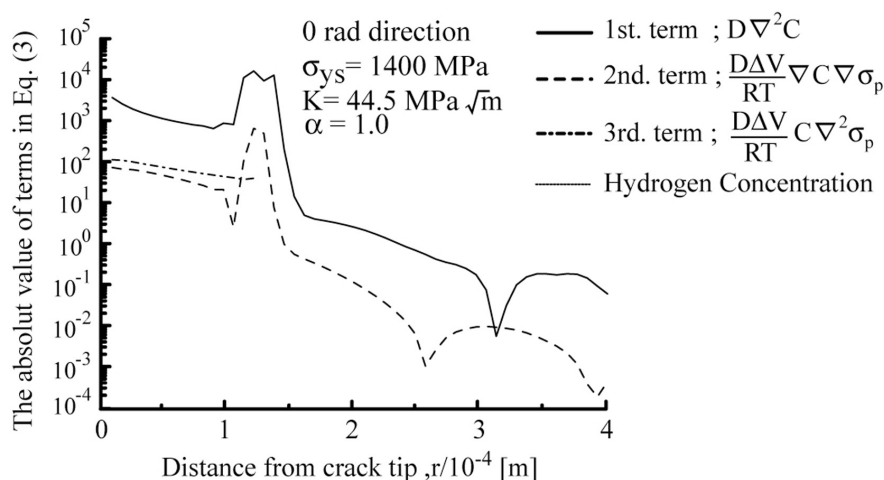


Fig.3 The absolute value of each term in the right hand side of Eq.(11) at $\alpha_{12}=1$.

このような考え方から、筆者らは、式 (11) に示すように、応力勾配項に、増幅係数として α をかける α マルティプリケーション法を提案してきた[5,6]。本方法により、降伏応力が 1442MPa の高強度材について水素拡散解析を行った結果を Fig.4 に示す。弾塑性境界である静水圧応力最大部に明確に水素が凝集する結果が得られた[5・7]。この方法を用いて、系統的な解析を行うと、水素凝集による水素脆化機構が発現する降伏応力レベルが 1000MPa 以上であり、水素脆化を誘起しない降伏応力レベルが 400MPa 以下となる結果を得た[7](Fig.5)。また、水素脆化感性を表すパラメータとして式 (12) が得られた[7]。これは、実験による経験的な結果とも一致していることから、今後、本方法により水素脆化発現性の理論的予測が可能となろう。また、以上のことから、拡散方程式としては、 α マルティプリケーション法を用いることの合理的と考えられる。

$$HE \text{ parameter : } HE = \left(\frac{D}{b^2} \right) \left(\frac{\sigma_{ys}}{E} \right)^6 \left(\frac{K}{E\sqrt{b}} \right)^{-4.5} \quad (12)$$

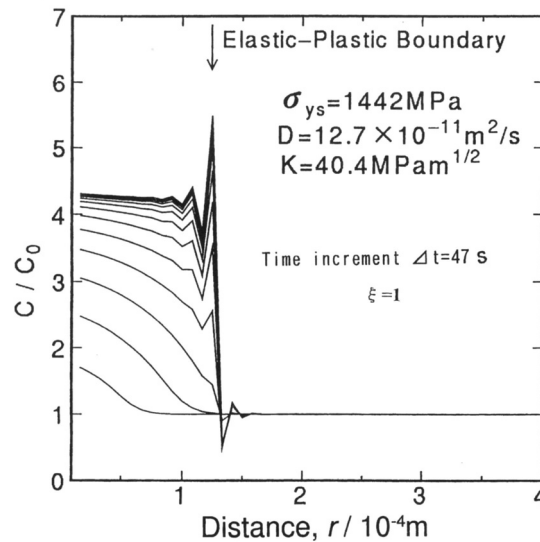


Fig.4 Numerical results on the hydrogen concentration and distribution along the $\theta=0$ rad direction around crack tip under the elastic-plastic stress field. ($\alpha_{12}=100$)

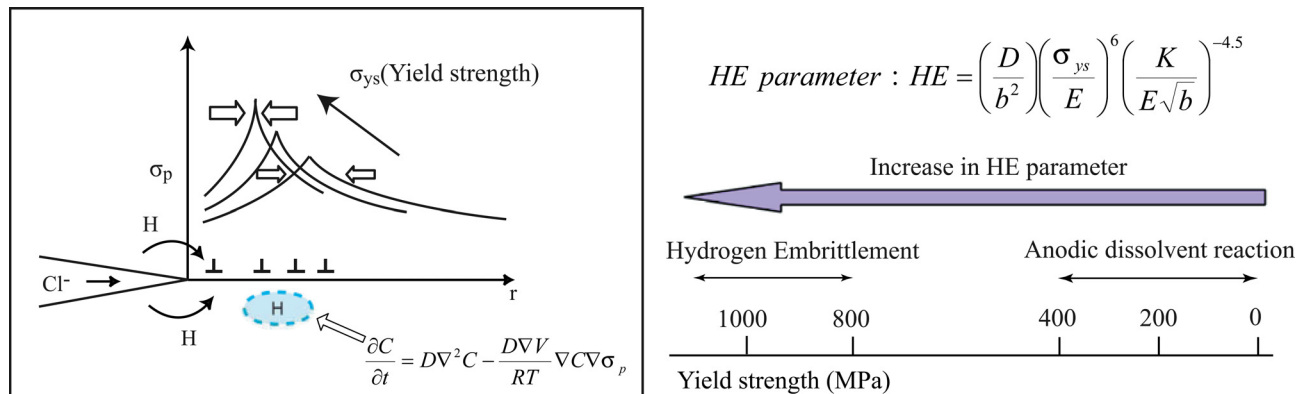


Fig.5 The estimation results of the sensitivity of hydrogen embrittlement by HE parameter.

ここに、 b ：バーガースベクトル、 E ：室温でのヤング率、 σ_{ys} ：降伏応力、 K ：応力拡大係数である。系統的解析から得られた HE パラメータの降伏応力に対する概算値を Fig.5 に示す[7]。

4. 拡散方程式の数値解法と収束性[5,6]

本拡散方程式は、局所応力勾配項である右辺第 2 項が、応力勾配と濃度勾配の正負で濃度の増減が逆になることから、解の不安定性を誘発する要因として作用する。そのために、数値解の収束性と安定性の観点からの工夫が必要となる。

拡散方程式をクランク・ニコルソン法により差分表示すると、式 (13 a)、(13 b) のように表される。方程式の係数行列は対角行列となっており、SOR 法により解を求めることが出来るが行列 $[X]$ 中の非零成分を下三角行列 (1 成分ベクトル)、対角項 (2~3 成分ベクトル)、上三角行列 (1 成分ベクトル) の 3 つのブロックにまとめて記憶させ、SOR 法による方程式を式 (14) のように定式化して、非零成分のみについて数値解析を行った。この方法は、零成分の計算を除いて、丸めの

誤差を減少させて解の収束性を向上させるのみならず計算の高速化と高精度化に寄与すると考えられる。また、上述した右辺第2項の非線形性が解の非収束性を誘起する影響を解消するために、 β を $0 < \beta < 1.0$ ($\beta=0.8$)とする不足緩和(Underrelaxation)法を用いた。特に、局所応力場が有限要素法により求められたものではなく、式(15)に示す解析解として得られた理論的応力場を本拡散方程式の数値解析に用いる場合は、この応力勾配の変化が急峻になるため、不足緩和法が解の収束性維持のために効果的であった[5,6]。不足緩和法は、強度の非線形方程式を反復法で解く際に、発散を避けるために用いられるといわれている[8]。

$$[X]\{C\} = \{U\} \quad (13a)$$

$$[X] = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & 0 & \cdots & 0 & X_{1,r+1} & 0 & \cdots \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} & 0 & \cdots & 0 & X_{2,r+2} & 0 & \cdots \\ 0 & X_{11} & X_{11} & X_{11} & \cdots & 0 & X_{3,r+2} & 0 & \cdots \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & & & \\ X_{r+1,1} & 0 & \cdots & 0 & X_{r+1,r} & X_{r+1,r+1} & X_{r+1,r+2} & 0 & \cdots & 0 & X_{r+1,2r+1} & 0 & \cdots \\ 0 & X_{r+2,2} & 0 & \cdots & 0 & X_{r+2,r+1} & X_{r+2,r+2} & X_{r+2,r+3} & 0 & \cdots & 0 & X_{r+2,2r+2} & 0 \\ & & \ddots & & & & \ddots & \ddots & & & & & \\ & & \cdots & 0 & X_{i,i-r} & 0 & \cdots & 0 & X_{i,i-1} & X_{i,i} & X_{i,i+1} & 0 & \cdots & 0 & X_{i,i+r} & 0 & \cdots \\ & & & & \ddots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & & \ddots & \ddots & & & & & \\ & & & & & & & & & & 0 & X_{m-1,m-1-r} & 0 & \cdots & 0 & X_{m-1,m-2} & X_{m-1,m-1} & X_{m-1,m} \\ & & & & & & & & & & 0 & X_{m,m-r} & 0 & \cdots & 0 & 0 & X_{m,m1} & X_{m,m} \end{bmatrix} \quad (13b)$$

$$C_i^{m+1} = C_i^m + \beta K_{\Pi i,2}^{-1} \left[U_i - K_{Ii} C_{i-r}^{m+1} - [K_{\Pi i,1}, K_{\Pi i,2}, K_{\Pi i,3}] \times \begin{Bmatrix} C_{i-1}^{m+1} \\ C_i^m \\ C_{i+1}^m \end{Bmatrix} - K_{\text{III}3,i} C_{i+r}^m \right] \quad (14)$$

ここに、 $K_{Ii,1}, K_{\text{III}3,i}, K_{\Pi i,2}$ は、式(10b)のX行列における下三角行列、上三角行列および対角項に含まれる非零成分を記憶したベクトルと行列である。

解析に用いたき裂先端の弾塑性応力場は Fig.1 に示されており、き裂先端から塑性および弾性応力場は、それぞれ式(15a)、(15b)で表される。

き裂先端弾性応力場[9]

$$\sigma_p = \frac{2}{3}(1+\nu) \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} + \frac{1}{3} \sigma_0 \quad (\nu=0.3) \quad (15a)$$

き裂先端塑性応力場[10]

$$\sigma_p = \frac{2}{3} \alpha(1+\nu) \sigma_{ys} \left[\frac{1}{2} + \ln \left(\frac{r}{\rho} \right) \right] \cos \frac{\theta}{2} \quad (15b)$$

5. 拡散方程式の数値解の安定性（振動解の制御）[5,6]

Cranck-Nicolson 法は位置と時間の刻み幅に関する制限はないとされているが、微分方程式の性質によっては、収束するものの振動解となる場合があることが指摘されている[8,11]。式(13)にお

いても、局所応力勾配が急峻である場合は、右辺第2項が、振動解を誘起することがある。著者らは式(15)の応力場の式を用い、解が振動解とならずに安定に収束する条件として、経験的に式(16)の条件を満たすことが必要であることを示してきた[5,6]。

$$\lambda = \frac{\Delta t^+}{(\Delta r^+)^2} \leq \lambda_c \quad (16)$$

λ_c の値は、局所応力場の勾配により変り、応力勾配が急峻であるほど、小さな値となる。水素濃度解の振動および収束例を Fig.6 に示す。 C_{ep} および C_r は、弾塑性境界およびき裂先端での水素濃度の時間変化挙動を示しており、 λ_c が大きくなると、解の振動を生じることがわかる。著者らの既に報告した論文では、塑性域がさらに小規模であり、応力勾配も急峻であったことから、 $\lambda_c=0.4$ であった[5,6]。比較的緩やかな応力場においては、このような条件を考慮する必要は生じないが、式(15)に示すような応力勾配が急峻な解析解による応力場を用いるときは、解の安定性維持のために、式(16)の条件が必要となってくる。

水素脆化は、小規模降伏で、応力勾配が急峻な場合に顕著に見られることから、このような安定性に関する検証も必要である。

また、解が刻み幅に依存せず一定の解へ収束する変数領域として式(17)の条件が必要であることも示した[5,6]。

$$\Delta r^+ \leq 0.025, \Delta t^+ \leq 0.001, \Delta \theta \leq 0.13 \quad (17)$$

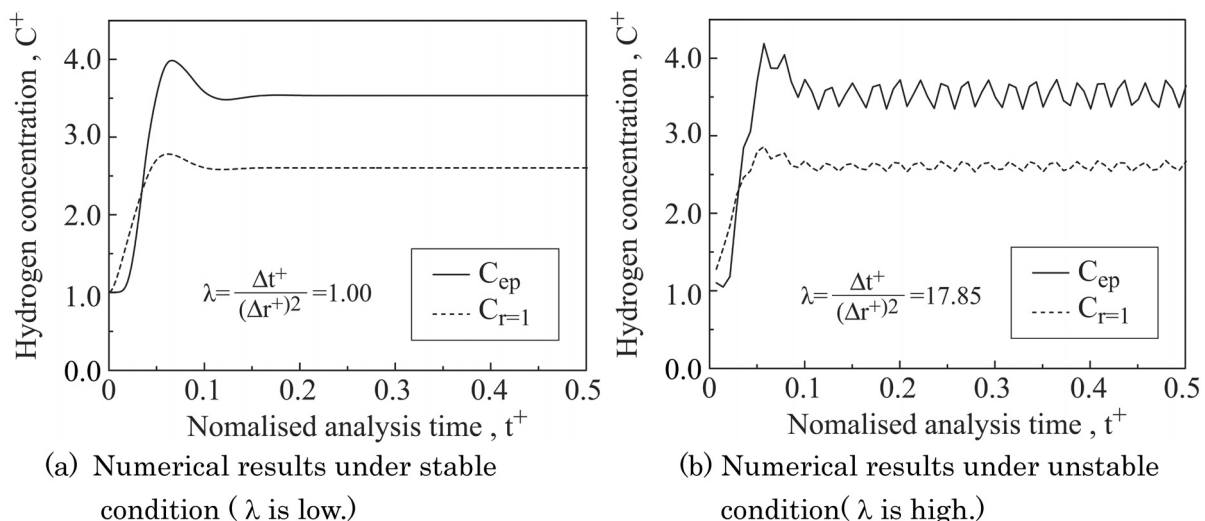


Fig.6 The time sequential characteristic of hydrogen concentration at the elastic-plastic boundary (C_{ep}) and at the crack tip ($C_{r=1}$).

また、Fig.4 から分かるように、局所応力勾配が急峻である時、水素濃度が凝集する箇所と、それに逆対応して、減少する箇所が生じることがある。しかし、水素濃度が減少して負となることは非現実的であるので、われわれの解析では、潜在する初期水素濃度、 C_0 の0.5倍以下にはならないとして C_0 が0.5より小さい値をとる場合は、 $C_0=0.5$ として解析している。

6. 差分法(FDM)と有限要素法(FEM)の融合解析 (FDM-FEMハイブリッド法)

式(11)の応力誘起水素拡散解析において、応力勾配項を、式(15a)および(15b)に示す弾性および塑性力学により導かれる解析解を用いた場合は、得られる数値解は、鋭い濃度の変化特

性が得られるが、種々の構造体の形態に則した解析を行うには、応力場の解析に有限要素法を用いることが有効である。

著者らは、応力場の解析を有限要素法で行い、応力勾配を計算して、これを式(11)の水素拡散方程式に代入して、差分解析により水素凝集濃度を解析する方法を提案した(FDM—FEMハイブリッド法[12])。

従来、このような水素拡散方程式は、応力解析も拡散解析もすべてFEMにより解析する方法が提示されている[13]。しかし、この方法では、応力解析のみならず、水素拡散解析においても、要素の水素濃度を要素節座標で表す形状関数で近似して解析するばかりでなく、最終的に導かれる1階微分方程式を差分により解析することも必要となる。著者らの提案するFDM—FEMは、応力勾配をFEMにより解析し、この値を用いて水素濃度を拡散微分方程式の差分解析により直接求めることから、水素濃度に近似的形状関数を用いる必要がなく、精度および計算時間短縮を向上させることが可能となる。但し、この方法では、FEM解析および差分解析に則した要素分割を行うため、FEMの要素節点と差分の格子節点が一致しない。そこで、Fig.7 に示すように、FEMで得られた隣接する4要素の応力値の平均値を4要素の共通節点の応力値としてもとめ、これを差分格子点に補間して差分格子点の応力値とした。この応力値から差分近似による応力勾配を求め、拡散方程式に代入した。補間の方法の概略を Fig.8 に示す。FDMとFEMは連動して解析できるようにしている。

各応力条件での計算時間は以下のとおりである。なお、現在、解析は Intel Visual Fortran Compiler を用いて、通常のパーソナルコンピュータを用い、Fortran で解析している。

FDM格子節点数、3100、FEM節点数、3327、要素数、6444 で解析したときの計算時間(PC、Intel Visual Fortran Compiler) は以下のとおりであった。

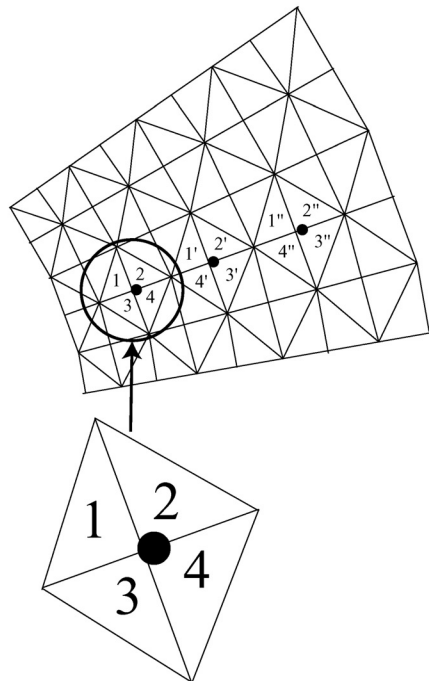


Fig.7 Calculation of the average stress obtained from the neighboring elements.

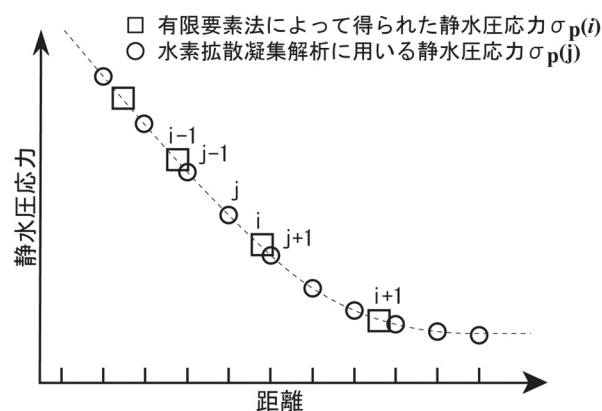


Fig.8 Interpolation of hydrostatic stress obtained from FEM to the grid for FDM analyses.

(1) 一定応力下での弾塑性応力場における水素拡散・凝集挙動

・差分解析(拡散) 約10秒 弾塑性応力解析(FEM) 30~40秒

(2) 弾塑性繰り返し応力条件における水素拡散・凝集挙動 (9cycles)

- ・ 2～3 分 (差分+解析解表示弾塑性応力場) [14] Hill および Creager-Paris の応力場の解析的表示式を使用。
- ・ 5 5 分 (差分+弾塑性有限要素法) 疲労の FEM 解析における各負荷応力段階で、随時、拡散解析を差分で行っていく [12]。具体的には、負荷 1Cycle 毎に 33950STEP の応力計算と差分計算となる。

LSI 配線における、応力と電場の競合下での空孔拡散 (エレクトロマイグレーション) 解析の取り扱いについては、著者らの過去の論文に記載されている [15]。また、第 21 回計算力学講演会フォーラムにて本論文の基礎となる背景が論じられている [16]。

7. 結論

- (1) 応力勾配を駆動力とする物質拡散方程式について、物質拡散凝集挙動に及ぼす本基礎方程式の各項の力学的効果を明らかにした。
- (2) 相互干渉効果として、拡散方程式の応力勾配項に重み係数を付加する、 α マルティプリケーション法を提案し、この方法により得られた結果とその意義について論じた。
- (3) 応力誘起物質拡散方程式の数値解法として、応力解析を有限要素法 (FEM) で行い、この応力勾配を用いた拡散方程式を拡散物質濃度に関する差分法で解く方法 (FDM-FEM法) について述べ、その計算時間を示した。

謝辞

本研究で行った解析は、東北大学サイバーサイエンスセンター (旧東北大学大型計算機センター) の SX シリーズを用いて開発が行われてきた。また長年にわたる研究の中で、計算機使用と使用に関する多くの助言を頂いたことを感謝する。

参考文献

- [1] R.A.Oriani, J. Phys. Chem. Solids, 30(1969), 339
- [2] Y.C.Fung, 「固体の力学」(1970)訳、大橋、村上、神谷、培風館
- [3] P.G.Shewmon, 「固体内拡散」(1976)訳、笛木、北沢、コロナ社
- [4] H.P.Leeuwen, Corrosion, 31-2(1975)42
- [5] T.Yokobori, Jr., T.Nemoto, K.Satoh and T.Yamada, Tra. Japan Soc. Mech. Eng., 59, 565 (1993) 104
- [6] A.T. Yokobori Jr., T. Nemoto, K. Satoh, T. Yamada, Engng. Fract. Mech., 5 (1996) 47
- [7] A.T. Yokobori Jr., Y. Chinda, T. Nemoto, K. Satoh, T. Yamada, Corrosion Science 44 (2002) 407
- [8] S.V.Patanker, Numerical heat transfer and fluid flow., McGraw-Hill, New York (1980)
- [9] M.Creager and P.C.Paris, Int.J.Fracture Mech. 3(1967)247
- [10] R.Hill, The Mathematical Theory of Plasticity, Oxford University Press, (1954)
- [11] W.F.Ames, 工学における非線形偏微分方程式 I 下(1965)訳 三村、小西、産業図書
- [12] 横堀 (壽)、大見, 第 51 回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, 51(2007)71
- [13] P. Sofronis, R.M. McMeeking, J. Mech. Phys. Solids, 37 (1989) 317
- [14] A.T.Yokobori, Jr., T.Uesugi, M.Sendoh and M.Shibata, Strength, Fracture and Complexity, An Int. J., 1(2003)187

- [15] 村川、横堀、根本、三浦, 日本金属学会誌, 70(2006)987
- [16] 横堀 (壽)、大見、根本、上杉, 日本機械学会第 21 回計算力学講演会, フォーラム「水素脆化研究の新展開」(2008)CDrom, 日本機械学会